

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063196  
(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C30B 15/22

(21)Application number : 10-231405  
(22)Date of filing : 18.08.1998

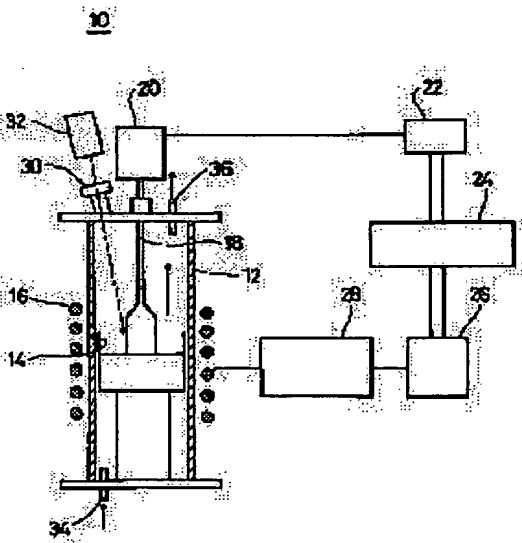
(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD  
(72)Inventor : KUMATORIDANI MAKOTO  
SATO HIDETO  
FUJII TAKASHI

## (54) PRODUCTION OF OXIDE SINGLE CRYSTAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an oxide single crystal by Czochralski technique, so designed that the fluctuation of the intensity of the thermal radiation from a single crystal being in growth is measured with a thermosensor, and based on the result, a feedback control of single crystal growth environment is performed so as to diminish the above fluctuation to raise the yield of the aimed single crystal.

**SOLUTION:** This method involves a system as follows: a single crystal growing oven 10 holds a thermal insulation cylinder 12 therefor, a noble metallic crucible 14 holding a stock melt therein is placed in the interior of the cylinder, and a heating coil 16 is set up around the crucible; a support bar 18 with a seed crystal attached to its lower end is set up above the crucible 14, while a load cell 20 is mounted on the opposite side; signals from the load cell 20 is inputted via a digital voltmeter 22 into a personal computer 24, which, in turn, is connected, via a set-point controller 26 and a high-frequency oscillator 28, to the heating coil 16; a peephole 30 is preferably provided on the upper part of the oven 10, and there is disposed a radiation thermometer 32 for a thermosensor 34 with which the temperature of a single crystal being in growth is measured.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63196

(P2000-63196A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl.

C 30 B 15/22

識別記号

F I

C 30 B 15/22

テマコト(参考)

4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-231405

(22) 出願日 平成10年8月18日 (1998.8.18)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 熊取谷 誠人

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72) 発明者 佐藤秀人

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(74) 代理人 100079577

弁理士 岡田 全啓

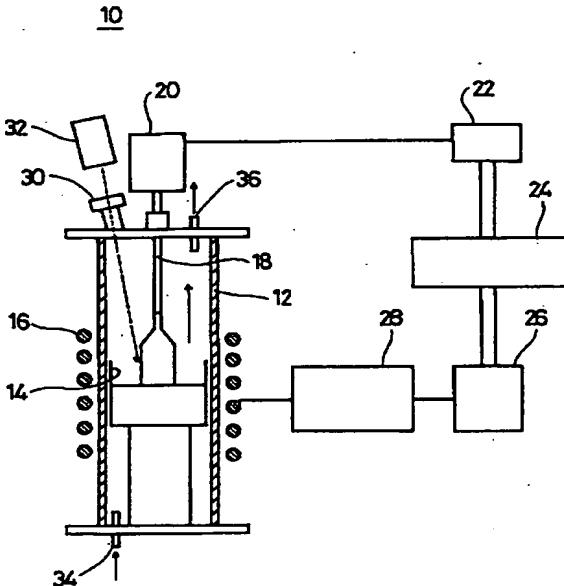
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 単結晶作製の歩留まりを向上させることで  
きる酸化物単結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】 チョクラルスキー法による酸化物単結晶  
の製造方法において、育成単結晶からの熱放射の強度変  
動を温度センサとしての放射温度計32を用いて覗き穴  
30から測定し、熱放射の強度変動が小さくなるように  
単結晶育成環境をフィードバック制御する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラルスキイ法による酸化物単結晶の製造方法において、育成単結晶からの熱放射の強度変動を温度センサで検出し、前記熱放射の強度変動が小さくなるように単結晶育成環境をフィードバック制御する、酸化物単結晶の製造方法。

【請求項2】 単結晶育成保温筒に覗き穴を設けて、前記覗き穴から放射温度計で育成単結晶の温度を測定することにより前記熱放射の強度変動を求める、請求項1に記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項3】 前記熱放射の強度変動を小さくするために、ヒーターの位置、ヒーターの出力、および育成単結晶の回転数のうち少なくとも1つを調整しながら単結晶を育成する、請求項1または請求項2に記載の酸化物単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は基板材料、強誘電性材料および圧電性材料等に用いられる酸化物単結晶の製造方法に関し、特に、チョクラルスキイ (Czochralski) 法で作製される酸化物単結晶全般に適用される製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般的なチョクラルスキイ法による酸化物単結晶作製は、以下のようにして行われる。まず、貴金属るつぼに酸化物原料を充填し、高周波誘導加熱法あるいは抵抗加熱法により酸化物原料を溶融させる。次に、種結晶を取り付けた支持棒を作製炉上部から降ろし、酸化物原料融液面に種結晶を接触させる。次に、所定の速度で引き上げて、原料融液を結晶化させる。原料融液を結晶化させる際、支持棒上部に取り付けられたロードセルと呼ばれる重量センサーによって、単位時間あたりに結晶化した融液の重量が測定される。測定された重量はCPUに取り込まれる。そして、高周波誘導加熱の出力は、結晶化した融液の重量が所定の値となるように自動的に制御される。このようにして目標の直径を有する定径の酸化物単結晶インゴットが育成される。一般的に、単結晶育成の再現性や育成状況の把握は、貴金属るつぼ底に配置された熱電対あるいは放射温度計によるつぼ底の温度を測定することにより、酸化物原料融液の温度変動を間接的に検出することにより行われている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、貴金属るつぼや耐火物は、単結晶作製回数によって経時変化による変形などを起こす。そして、それが単結晶作製に最適な温度環境の再現性に影響を与えることが知られている。このような単結晶作製環境の経時変化により、良質な単結晶の作製が困難となり、しばしば、育成単結晶に

10

20

30

40

50

2

クラックが発生したり、セル成長等により単結晶中に欠陥が発生したりする。また、単結晶を高品質化するためには、フラットな結晶成長界面（固液界面）を安定に継続させながら単結晶育成を行う必要がある。しかし、結晶化による融液量の変化を原因として温度環境が変化するので、結晶定径部全域においてフラットな界面を得るのは難しく、結晶成長界面が結晶側に凸形状となり単結晶が融液から離れたり、転移などの問題が発生する。また、対象とする材料によって異なるが、直径50mm以上の酸化物単結晶育成には、一般に、40時間から100時間を要する。さらに、単結晶を融液から切り離した後、単結晶および融液を室温まで冷却するのに10時間から20時間を要する。そのため、上記のような単結晶内部のクラックや欠陥の発生が、冷却後保温筒を形成していた耐火物を解体した後に判明すると、約1週間にわたる単結晶育成工程が無駄となり、効率や歩留まりに大きく影響するという問題が生じていた。さらに、従来、単結晶の高品質化を目的として結晶成長界面の制御が行われていた。この制御は、結晶回転数や貴金属るつぼ位置に対するワークコイル位置を単結晶育成中に調整することにより行われていた。しかし、結晶回転数や貴金属るつぼ位置に対するワークコイル位置は、多数回の実験結果から経験的に得られたものであった。そのため、上述の温度環境の変化などにより単結晶育成途中から結晶成長界面が大きく変動し、気泡の混入や曲がりなどが生じ、歩留まりに大きく影響するという問題が生じていた。

【0004】 それゆえに、この発明の主たる目的は、単結晶作製の歩留まりを向上させることのできる酸化物単結晶の製造方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 この発明にかかる酸化物単結晶の製造方法は、チョ克拉ルスキイ法による酸化物単結晶の製造方法において、育成単結晶からの熱放射の強度変動を温度センサで測定し、熱放射の強度変動が小さくなるように単結晶育成環境をフィードバック制御する、酸化物単結晶の製造方法である。この酸化物単結晶の製造方法では、熱放射の強度変動が小さくなるように単結晶育成環境をフィードバック制御することにより、品質の良い酸化物単結晶が得られ、酸化物単結晶作製の歩留りおよび再現性を向上させることができる。

【0006】 また、この発明にかかる酸化物単結晶の製造方法において、単結晶育成保温筒に覗き穴を設けて、その覗き穴から放射温度計で育成単結晶の温度を測定することにより熱放射の強度変動を求めることが好ましい。覗き穴は単結晶育成保温筒の上面または側面部に形成すればよい。

【0007】 さらに、この発明にかかる酸化物単結晶の製造方法において、熱放射の強度変動を小さくするためには、ヒーターの位置、ヒーターの出力、および育成単結晶

晶の回転数のうち少なくとも1つを調整しながら単結晶を育成することが好ましい。

【0008】チョクラルスキー法により育成される酸化物単結晶は、一般に1000~2000°Cの高温下で行われる。したがって、直接加熱されている貴金属るつぼ\*

$$E^{(b)}(\lambda, T) = 2c_1 \lambda^{-5} \{ \exp(c_2 \lambda^{-1} T^{-1} - 1) \}^{-1} \quad \dots \textcircled{1}$$

と表される。ここで、 $c_1$ 、 $c_2$ は放射定数、 $\lambda$ は波長、 $T$ は温度を表す（たとえば、高温・熱技術：東京大学出版会編参照）。さらに、熱放射の強度スペクトルの全波長帯における積分値（ $E^{(b)}(T)$ ）は次の関係によって表される。

$$E^{(b)}(\lambda, T) = 2c_1 \lambda^{-5} \{ \exp(c_2 \lambda^{-1} T^{-1} - 1) \}^{-1} \quad \dots \textcircled{2}$$

と表すことができる。

【0009】また、温度Tにある一般の固体の放射強度★

$$E(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) E^{(b)}(\lambda, T) \quad \dots \textcircled{3}$$

と表される。ここで $\varepsilon(\lambda, T)$ は放射率であり、物質、波長、温度に依存して0~1の値をとる。さらに、☆

$$E(\lambda, T) = E^{(b)}(\lambda, S_\lambda) = \varepsilon(\lambda, T) E^{(b)}(\lambda, T) \quad \dots \textcircled{4}$$

となる。このときの $S_\lambda$ をその物体の輝度温度という。放射温度計については④式に表される熱放射の量（放射エネルギー）を計測することによって温度を知ることができる。

【0010】ここで、気泡やクラックの発生なしに単結晶育成が行われている場合を考えると、④式において、単結晶引き上げ軸方位に垂直かつ結晶表面円周方向のいずれの部位においてもほぼ同一の放射率によって熱放射量が観測されることになる。したがって、放射エネルギーが一定の状態で放射温度計に検出されることになり、計測された温度は変動のない状態となることが予想される。一方、単結晶育成中にクラックや気泡が混入した場合、クラック界面における反射や気泡により、物質の状態が変化することになる。その結果、物質の放射率は、結晶中の不規則な欠陥の存在によって均一でなくなり、観測する位置によって放射エネルギー量が変動することになる。

【0011】発明者らが多数行った実験結果から、単結晶育成中に計測した結晶の温度変動幅が周期的に10°C以上観測された場合は、結晶内部にクラックや気泡が確実に混入していることがわかった。この周期的な温度変動は、フーリエ解析の結果、0.017Hzにおいてスペクトル強度にピークを有することが判明した。これは、およそ結晶回転数（10 rpm）に対応し、結晶成長中においては単結晶インゴットが回転しているため、熱放射スペクトルの変動が周期的に観察されたものと推測された。この10°C程度の温度変動をランガサイトの融点（1470°C）を基準として波長 $\lambda = 0.96 \mu\text{m}$ において①、③、⑤式を用いて放射率 $\varepsilon(\lambda, T)$ に換算すると、およそ0.03~0.04程度の変動となる。したがって、このような現象が観察された場合は、

\*を加熱源として、融液内部からあるいは育成されている単結晶内部から0.8~十数μmの赤外線が放射される。黒体に設けられた孔から放射される熱放射の強度スペクトルは、プランクの黒体放射の法則に従い、単位面積当たり

$$\ast E^{(b)}(T) = \sigma T^4 \quad \dots \textcircled{2}$$

ここで、 $\sigma$ はステファンーポルツマン定数（=5.67032 × 10⁻¹⁶ J/m² s · K⁴）を示す。①式は、近似的にウィンの式

※

$$E^{(b)}(\lambda, T) = 2c_1 \lambda^{-5} \{ \exp(c_2 \lambda^{-1} T^{-1} - 1) \}^{-1} \quad \dots \textcircled{3}$$

★ $E(\lambda, T)$ は、同一温度にある黒体のそれに比較して

$$E(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) E^{(b)}(\lambda, T) \quad \dots \textcircled{4}$$

☆ある1つの波長 $\lambda$ において、 $E(\lambda, T)$ と等しい放射強度をもつ黒体の温度を $S_\lambda$ とすると、

$$E(\lambda, T) = E^{(b)}(\lambda, S_\lambda) = \varepsilon(\lambda, T) E^{(b)}(\lambda, T) \quad \dots \textcircled{5}$$

20 育成単結晶中に放射率の異なる物質が混在した可能性が高いことを間接的に推測することが可能となる。また、この幅は、クラックや気泡の結晶への混入の程度にも対応しており、この幅を計測することによって単結晶に発生したクラックや気泡の程度を推定することも可能となる。

【0012】したがって、放射率の変動が観測された段階で、これを結晶育成環境にフィードバックして、放射率の変動が小さくなるように結晶回転数やワークコイル位置を調整することにより、品質のよい単結晶を得ることができる。あるいは、単結晶育成の中止などを早期に行うことが可能となる。また、育成後期に判断した場合でも、保温材の劣化状況や交換時期の把握、るつぼの改鋳時期の把握など、次の単結晶育成のための対策を早い段階で立てることが可能となり、効率の高い単結晶育成を行うことが可能となる。さらに、放射率の変動幅の大きさにより、単結晶に発生したクラックや気泡の程度を推測することが可能となる。

【0013】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の発明の実施の形態の詳細な説明から一層明らかとなろう。

【0014】

【発明の実施の形態】図1に示す単結晶育成炉10は、単結晶育成保温筒12を含む。単結晶育成保温筒12内には、原料融液を保持するための貴金属るつぼ14が配置される。貴金属るつぼ14の周囲には、高周波誘導加熱法により原料融液を加熱するためのコイル16が単結晶育成保温筒12の外側に配置される。また、単結晶育成保温筒12内の貴金属るつぼ14上には、下端に種結晶を取り付けた支持棒18が配置される。支持棒18は、種結晶を原料融液面に接触させた後、所定の速度で

引き上げられる。支持棒18の種結晶とは反対側の端部には重量センサとしてのロードセル20が取り付けられる。ロードセル20からの信号はデジタルボルトメータ22を介してパーソナルコンピュータ24に入力される。パーソナルコンピュータ24はセットポイントコントローラ26に接続され、セットポイントコントローラ26は、高周波発振器28に接続され、高周波発振器28は、ヒータとしてのコイル16に接続される。また、単結晶育成保温筒12の上部には覗き穴30が形成される。覗き穴30の外側には、育成中の単結晶の温度を測定するための温度センサとしての放射温度計32が配置される。また、単結晶育成保温筒12には、雰囲気ガス流入口34と排出口36が形成される。

【0015】(実施例1)酸化物単結晶(以下、単に単結晶という)材料としてLa, Ga, SiO<sub>4</sub>(ランガサイト)を選択した。出発原料としてLa, O, Ga, O, およびSiO<sub>2</sub>をそれぞれ1537.12g, 1473.90g, および188.98g秤量した後、十分乾式混合した。混合物をプレス成形後、外形100mm、高さ100mm、肉厚2mmのPtRh貴金属るつぼ14に充填し、図1に示す単結晶育成炉10を用いてチョクラルスキ法により単結晶引き上げを試みた。育成条件は、結晶回転数10rpm、結晶引き上げ速度1~3mm/時間、〈001〉方位とした。また、育成雰囲気として、N<sub>2</sub>ガスに2volum-%O<sub>2</sub>を混入させたガスを育成雰囲気内に3リットル/分で育成中絶えず流入させた。種付け後、高周波誘導加熱出力を調節しながら約2時間程度で直径5mm程度の結晶を引き上げた。その後、徐々に直径を大きくして目標径である50mmに到達させた。つぎに、目標径のまま約150mmの長さになるまで高周波誘導加熱出力を調整しながら育成した。さらにその後、高周波出力を徐々に上げながら結晶径を細くし融液から切り離した。切り離した後約20時間程度かけて育成された単結晶を冷却した。結晶切り離し後、冷却時に、覗き穴30から熱放射温度計32で単結晶側面の温度を監視したところ、計測温度の変動幅は図2に示すように2°C以内で安定していた。冷却終了後、単結晶育成保温筒12を解体し、単結晶を取り出して調べたところ、クラック等のない単結晶が育成されていることがわかった。熱放射温度計32としては、赤外線放射温度計(株式会社チノー製IR-AP, 測定波長0.96μm)を用いた。

【0016】(実施例2)20回程度育成に使用したPtRh貴金属るつぼ14および耐火材を用いて単結晶育成を試みた。貴金属るつぼ14は昇高温の繰り返しによる軟化および融液の固化溶融の繰り返しによる体積変動により変形が激しかった。実施例1と同様の方法にて調合された原料を用いて、実施例1と同一の結晶育成条件にて育成し、直径50mmにおいて約150mmの長さになるまで引き上げた後、高周波出力を調整して融液か

ら単結晶インゴットを切り離した。その後、育成された単結晶を実施例1と同一の条件にて冷却した。冷却時に単結晶側面の温度を単結晶育成保温筒12の上部の覗き穴30から監視したところ、図3に示すような約12°Cの周期的な変動が観察された。冷却終了後、単結晶育成保温筒12を解体し、単結晶を取り出したところ、多数のクラックを有する単結晶が育成されていることがわかった。

【0017】(実施例3)実施例1と同様の方法にて調合された原料を用いて、結晶成長界面形状を制御する実験を試みた。実施例1と同一の結晶育成条件にて育成し、直径50mmとなった時点から、結晶回転数を徐々に増加させた。結晶回転数25rpmとなった時点で、ロードセルから出力される結晶重量信号の増加量が低下し、結晶成長界面が原料融液に対して下方に突出した下凸状から平坦の状態に急激に変化した。この時、単結晶側面の温度を単結晶育成保温筒12の上部から監視したところ、図4に示すように、原料融液の対流変化による温度分布の変化に対応する計測温度の上昇が確認された。その後、この変動の変動幅が2°C以内となるよう結晶回転速度を調整するフィードバック制御を繰り返した。そして、約150mmの長さになるまで引き上げた後、高周波出力を調整して融液から単結晶インゴットを切り離した。切り離した後、実施例1と同一の条件にて育成された単結晶を冷却した。冷却終了後、単結晶育成保温筒12を解体し、単結晶を取り出したところ、結晶成長界面の平坦な高品質な単結晶が育成されていることがわかった。

【0018】なお、実施例3と同様の条件で、単結晶の回転数を調整するとともにコイルの位置および/またはコイルの出力を調整しながらフィードバック制御してもよい。また、回転数を一定にしてコイルの位置および/またはコイルの出力を調整しながらフィードバック制御してもよい。

#### 【0019】

【発明の効果】従来は単結晶の育成中に発生するクラックや気泡などマクロな品質については、単結晶育成終了後、室温まで冷却した後でしか判断することができなかつた。また、高品質の単結晶を育成するために重要な結晶成長界面制御は、熟練した技能に頼るところが大きかつた。しかし、本発明によれば、単結晶育成中にマクロな品質を簡便かつ確実に評価することができ、効率かつ品質の高い単結晶製造を達成することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる単結晶育成炉を示す図解図である。

【図2】育成された単結晶がクラックフリーである場合の単結晶側面の温度挙動を示すグラフである。

【図3】育成された単結晶が低品質である場合の単結晶側面の温度挙動を示すグラフである。

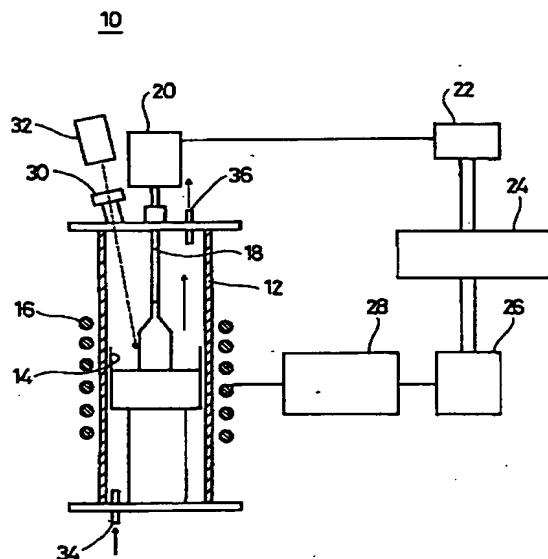
【図4】単結晶成長界面を制御して、原料融液側に下凸状から平坦状に制御した場合の単結晶側面の温度挙動を示すグラフである。

【符号の説明】

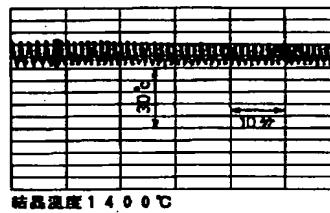
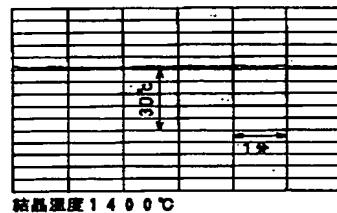
- 10 単結晶育成炉
- 12 単結晶育成保温筒
- 14 貴金属るつぼ
- 16 加熱用コイル
- 18 支持棒

- \* 20 ロードセル
- 22 デジタルボルトメータ
- 24 パーソナルコンピュータ
- 26 セットポイントコントローラ
- 28 高周波発振器
- 30 眺き穴
- 32 放射温度計
- 34 流入口
- \* 36 排出口

【図1】

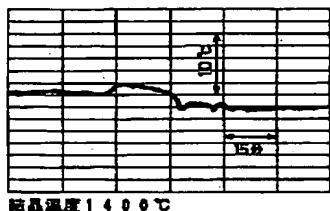


【図2】



【図3】

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 藤井高志  
京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

F ターム(参考) 4C077 AA02 BB03 BC21 BC23 CF00  
EA01 EH07 EH08 NF05 PA00

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063196  
(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.CI. C30B 15/22

(21)Application number : 10-231405  
(22)Date of filing : 18.08.1998

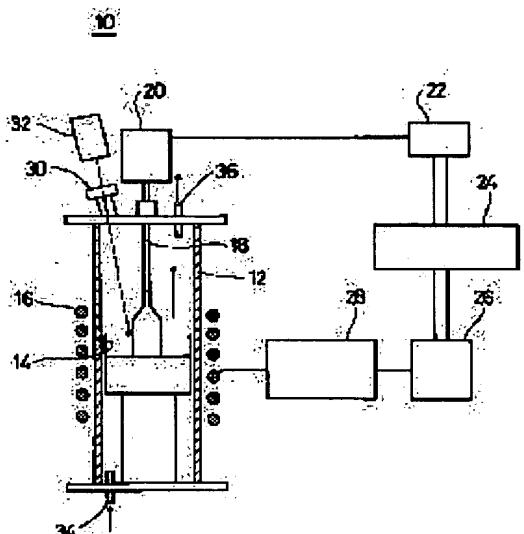
(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD  
(72)Inventor : KUMATORIDANI MAKOTO  
                  SATO HIDETO  
                  FUJII TAKASHI

## (54) PRODUCTION OF OXIDE SINGLE CRYSTAL

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an oxide single crystal by Czochralski technique, so designed that the fluctuation of the intensity of the thermal radiation from a single crystal being in growth is measured with a thermosensor, and based on the result, a feedback control of single crystal growth environment is performed so as to diminish the above fluctuation to raise the yield of the aimed single crystal.

**SOLUTION:** This method involves a system as follows: a single crystal growing oven 10 holds a thermal insulation cylinder 12 therefor, a noble metallic crucible 14 holding a stock melt therein is placed in the interior of the cylinder, and a heating coil 16 is set up around the crucible; a support bar 18 with a seed crystal attached to its lower end is set up above the crucible 14, while a load cell 20 is mounted on the opposite side; signals from the load cell 20 are inputted via a digital voltmeter 22 into a personal computer 24, which, in turn, is connected, via a set-point controller 26 and a high-frequency oscillator 28, to the heating coil 16; a peephole 30 is preferably provided on the upper part of the oven 10, and there is disposed a radiation thermometer 32 for a thermosensor 32 with which the temperature of a single crystal being in growth is measured.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The manufacture approach of an oxide single crystal which detects fluctuation of the thermal radiation from a training single crystal on the strength with a temperature sensor, and carries out feedback control of the single-crystal-growth environment in the manufacture approach of the oxide single crystal by the Czochralski method so that fluctuation of said thermal radiation on the strength may become small.

[Claim 2] The manufacture approach of an oxide single crystal according to claim 1 of preparing an inspection hole in a single-crystal-growth heat insulating mould, and asking for fluctuation of said thermal radiation on the strength by measuring the temperature of a training single crystal with a radiation thermometer from said inspection hole.

[Claim 3] The manufacture approach of an oxide single crystal according to claim 1 or 2 of raising a single crystal while adjusting at least one of the location of a heater, the output of a heater, and the rotational frequencies of a training single crystal in order to make small fluctuation of said thermal radiation on the strength.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

[Field of the Invention] the manufacture approach of an oxide single crystal that this invention is used for a substrate ingredient, a ferroelectric material, a piezoelectric ingredient, etc. -- being related -- especially -- CHOKURARU skiing (Czochralski) -- it is related with the manufacture approach applied to the oxide single crystal at large produced by law.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] Oxide single crystal production by the general Czochralski method is performed by [ as being the following ]. First, a noble-metals crucible is filled up with an oxide raw material, and melting of the oxide raw material is carried out with a radio frequency heating method or a resistance heating method. Next, the bearing bar which attached seed crystal is taken down from the production furnace upper part, and seed crystal is contacted to an oxide raw material melt side. Next, it pulls up at the rate of predetermined, and raw material melt is crystallized. In case raw material melt is crystallized, the weight of the melt crystallized to per unit time amount is measured by the weight sensor called the load cell attached in the bearing-bar upper part. The measured weight is incorporated by CPU. And the output of high-frequency induction heating is automatically controlled so that the weight of the crystallized melt serves as a predetermined value. Thus, the oxide single crystal ingot of the diameter of constant which has a target diameter is raised. Generally, the repeatability of single crystal growth and grasp of a training situation are performed by detecting temperature fluctuation of oxide raw material melt indirectly by measuring the temperature of a crucible bottom with the thermocouple or radiation thermometer arranged at the noble-metals crucible bottom.

**[0003]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, a noble-metals crucible and refractories cause deformation by aging etc. by the count of single crystal production. And it is known that it will affect the repeatability of the optimal temperature environment for single crystal production. By aging of such a single crystal production environment, production of a good single crystal becomes difficult, a crack occurs in a training single crystal, or a defect often occurs in a single crystal with cel growth etc. Moreover, in order to improve a single crystal in quality, it is necessary to perform single crystal growth, making stability continue a flat crystal growth interface (solid-liquid interface). However, since a temperature environment changes by considering change of the amount of melt by crystallization as a cause, it is difficult to acquire a flat interface in the crystal standard diameter portion whole region, and a crystal growth interface serves as a convex configuration at a crystal side, a single crystal separates from melt or problems, such as transition, occur. Moreover, although it changes with target ingredients, generally oxide single crystal growth with a diameter of 50mm or more takes 100 hours from 40 hours. Furthermore, after separating a single crystal from melt, 20 hours is taken to cool a single crystal and melt to a room temperature from 10 hours. Therefore, when the crack inside the above single crystal and generating of a defect became clear after disassembling the refractories in which the heat insulating mould after cooling was formed, the single-crystal-growth process over about one week became useless, and the problem of influencing effectiveness and the yield greatly had arisen. Furthermore, control of a crystal growth interface was conventionally performed for the purpose of quality improvement of a single crystal. This control was performed by adjusting the work-piece coil location to a crystal rotational frequency or a noble-metals crucible location during single crystal growth. However, the work-piece coil location to a crystal rotational frequency or a noble-metals crucible location was experientially obtained from many experimental results. Therefore, the crystal growth interface was sharply changed from the single-crystal-growth middle by change of an above-

mentioned temperature environment etc., mixing, deflection, etc. of air bubbles arose, and the problem of influencing the yield greatly had arisen.

[0004] So, the main purpose of this invention is offering the manufacture approach of the oxide single crystal which can raise the yield of single crystal production.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the oxide single crystal concerning this invention is the manufacture approach of an oxide single crystal which measures fluctuation of the thermal radiation from a training single crystal on the strength with a temperature sensor, and carries out feedback control of the single-crystal-growth environment so that fluctuation of thermal radiation on the strength may become small in the manufacture approach of the oxide single crystal by the Czochralski method. By the manufacture approach of this oxide single crystal, by carrying out feedback control of the single-crystal-growth environment so that fluctuation of thermal radiation on the strength may become small, a quality oxide single crystal is obtained and the yield and repeatability of oxide single crystal production can be raised.

[0006] Moreover, in the manufacture approach of the oxide single crystal concerning this invention, it is desirable to prepare an inspection hole in a single-crystal-growth heat insulating mould, and to ask for fluctuation of thermal radiation on the strength by measuring the temperature of a training single crystal with a radiation thermometer from that inspection hole. What is necessary is just to form an inspection hole in the top face or lateral portion of a single-crystal-growth heat insulating mould.

[0007] Furthermore, in the manufacture approach of the oxide single crystal concerning this invention, in order to make small fluctuation of thermal radiation on the strength, it is desirable to raise a single crystal, adjusting at least one of the location of a heater, the output of a heater, and the rotational frequencies of a training single crystal.

[0008] Generally the oxide single crystal raised by the Czochralski method is performed under a 1000-2000-degree C elevated temperature. Therefore, 0.8-about ten-micrometer infrared radiation is emitted from the interior of single crystal raised from the interior of melt by making into the source of heating the noble-metals crucible currently heated directly. The spectrum of thermal radiation on the strength emitted from the hole prepared in blackbody follows the principle of the blackbody radiation of a plank, and is per unit area.  $E(b) = (\lambda, T)^2 c_1 \lambda^{-5} \{ \text{Exp}(c_2 \lambda^{-1} T^{-1}) \}^{-1}$  ... It is expressed \*\*. Here, a radiation constant and lambda express wavelength and, as for T, c1 and c2 express temperature (for example, an elevated temperature and a heat technique: refer to edited by University of Tokyo Press). Furthermore, the integral value ( $E(b)(T)$ ) in the full wave length band of the spectrum of thermal radiation on the strength is expressed by the following relation.

$E(b)(T) = \sigma T^4$  ... \*\* -- here, sigma shows a Stefan-Boltzmann constant ( $= 5.67032 \times 10^{-16} \text{ J/m}^2 \text{ second-K}^4$ ). \*\* A formula is a formula of Vienna in approximation.  $E(b) = (\lambda, T)^2 c_1 \lambda^{-5} \{ \text{Exp}(c_2 \lambda^{-1} T^{-1}) \}^{-1}$  ... It can express \*\*.

[0009] Moreover, the intensity of radiation E of the common solid-state in temperature T ( $\lambda, T$ ) is measured with it of the blackbody in the same temperature.  $E(\lambda, T) = \epsilon(\lambda, T) E(b)(\lambda, T)$  ... It is expressed \*\*. epsilon ( $\lambda, T$ ) is emissivity and takes the value of 0-1 here depending on the matter, wavelength, and temperature. Furthermore, when temperature of blackbody with intensity of radiation equal to  $E(\lambda, T)$  is set to  $S\lambda$  in one certain wavelength  $\lambda$ , it is.  $E(\lambda, T) = E(b)(\lambda, S\lambda) \epsilon(\lambda, T) E(b)(\lambda, T)$

... It becomes \*\*.  $S\lambda$  at this time is called luminance temperature of that body. About a radiation thermometer, temperature can be known by measuring the amount (radiant energy) of the thermal radiation expressed to \*\* type.

[0010] Here, considering the case where single crystal growth is performed without generating of air bubbles or a crack, in \*\* type, the amount of thermal radiation will be observed by single crystal raising shaft bearing with the almost same emissivity also in which part of a perpendicular and a crystal surface circumferential direction. Therefore, it is expected that it will be in the condition that the temperature by which radiant energy will be detected by the radiation thermometer and measured in the fixed condition does not have fluctuation. On the other hand, when a crack and air bubbles mix during single crystal growth, a state of matter will change with the reflection and the air bubbles in a crack interface. Consequently, the amount of radiant energy will be changed with the location which becomes less uniform [the emissivity of the matter] by the existence of an irregular defect under crystal, and observes it.

[0011] When 10 degrees C or more of temperature ranges of fluctuation of the crystal measured during single crystal growth were periodically observed from the experimental result which many artificers

performed, it turned out that a crack and air bubbles are certainly mixed in the interior of a crystal. It became clear that this periodic temperature fluctuation had a peak in spectral intensity in 0.017Hz as a result of a Fourier analysis. Since it corresponded to a crystal rotational frequency (10rpm) about and the single crystal ingot was rotating in crystal growth, it was guessed that this was that by which fluctuation of a thermal radiation spectrum was observed periodically. If this temperature fluctuation of about 10 degrees C is converted into emissivity epsilon (lambda, T) using \*\*, \*\*, and \*\* type in the wavelength of lambda= 0.96 micrometers on the basis of the melting point (1470 degrees C) of langasite, it will become about about 0.03 to 0.04 fluctuation. Therefore, when such a phenomenon is observed, possibility that the matter with which emissivity differs in a training single crystal was intermingled becomes possible [ guessing a high thing indirectly ]. Moreover, this width of face is equivalent also to extent of mixing to the crystal of a crack or air bubbles, and becomes possible [ also presuming extent of the crack and air bubbles which were generated in the single crystal ] by measuring this width of face.

[0012] Therefore, a quality single crystal can be obtained by feeding this back to a crystal training environment, and adjusting a crystal rotational frequency and a work-piece coil location in the phase where fluctuation of emissivity was observed, so that fluctuation of emissivity may become small. Or it becomes possible to perform interruption of single crystal growth etc. at an early stage. Moreover, even when it becomes clear at a training anaphase, it becomes possible to form the cure for the following single crystal growth, such as grasp of the degradation situation of heat insulating material, or an exchange stage, and grasp of the \*\*\*\* stage of a crucible, in an early phase, and it becomes possible to perform single crystal growth with high effectiveness. Furthermore, it becomes possible to guess extent of the crack and air bubbles which were generated in the single crystal with the magnitude of the range of fluctuation of emissivity.

[0013] The above-mentioned purpose of this invention, the other purposes, the description, and an advantage will become still clearer from detailed explanation of the gestalt of implementation of the following invention performed with reference to a drawing.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The single-crystal-growth furnace 10 shown in drawing 1 contains the single-crystal-growth heat insulating mould 12. In the single-crystal-growth heat insulating mould 12, the noble-metals crucible 14 for holding raw material melt is arranged. The coil 16 for heating raw material melt with a radio frequency heating method around the noble-metals crucible 14 is arranged on the outside of the single-crystal-growth heat insulating mould 12. Moreover, on the noble-metals crucible 14 in the single-crystal-growth heat insulating mould 12, the bearing bar 18 which attached seed crystal in the lower limit is arranged. A bearing bar 18 can be pulled up at the rate of predetermined, after contacting seed crystal to a raw material melt side. With the seed crystal of a bearing bar 18, the load cell 20 as a weight sensor is attached in the edge of the opposite side. The signal from a load cell 20 is inputted into a personal computer 24 through a digital voltmeter 22. The par SONARUKO pewter 24 is connected to the set point controller 26, the set point controller 26 is connected to a high-frequency oscillator 28, and a high-frequency oscillator 28 is connected to the coil 16 as a heater. Moreover, an inspection hole 30 is formed in the upper part of the single-crystal-growth heat insulating mould 12. The radiation thermometer 32 as a temperature sensor for measuring the temperature of the single crystal under training is arranged on the outside of an inspection hole 30. Moreover, the controlled atmosphere input 34 and an exhaust port 36 are formed in the single-crystal-growth heat insulating mould 12.

[0015] (Example 1) La<sub>3</sub> Ga<sub>5</sub> SiO<sub>14</sub> (langasite) was chosen as an oxide single crystal (only henceforth single crystal) ingredient. They are La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub> as a start raw material. 1537.12 g, 1473.90 g, and after carrying out 188.98g weighing capacity, it blended dryly enough, respectively. The appearance of 100mm, height of 100mm, and the PtRh noble-metals crucible 14 of 2mm of thickness were filled up with mixture after press forming, and single crystal raising was tried with the Czochralski method using the single-crystal-growth furnace 10 shown in drawing 1. Training conditions were made into 1-3mm/hour in crystal rotational frequency 10rpm and crystal raising rate, and <001> bearings. Moreover, it is N<sub>2</sub> as a training ambient atmosphere. It is 2vol%O<sub>2</sub> to gas. The gas made to mix was made to flow continuously during training by part for 31./in a training ambient atmosphere. The crystal with a diameter of about 5mm was pulled up in about 2 hours after seed attachment, adjusting a high-frequency-induction-heating output. Then, the diameter was enlarged gradually and 50mm which is a diameter of a target was made to reach. It raised adjusting a high-frequency-induction-heating output next, until it became die length of about 150mm with the diameter of a target. Raising a RF output gradually after that furthermore, the diameter of a crystal was made thin and it separated from melt. After detaching, the single crystal raised over about 20 hours was

cooled. After crystal separation, when the temperature of a single crystal side face was supervised with the thermal radiation thermometer 32 from the inspection hole 30 at the time of cooling, the range of fluctuation of measurement temperature was stable within 2 degrees C, as shown in drawing 2. It turned out that the single-crystal-growth heat insulating mould 12 is disassembled after cooling termination, and the single crystal without a crack etc. is raised when a single crystal is taken out and investigated. As a thermal radiation thermometer 32, the infrared ray radiation thermometer (IR-AP by CHINO Corp., measurement wavelength of 0.96 micrometers) was used.

[0016] (Example 2) Single crystal growth was tried using the PtRh noble-metals crucible 14 and refractory material which were used for training about 20 times. The noble-metals crucible 14 had intense deformation by softening by the repeat of the Shotaka \*\*, and the volume fluctuation by the repeat of solidification melting of melt. After pulling up until it raised on the same crystal training conditions as an example 1 and became die length of about 150mm in the diameter of 50mm using the raw material prepared by the same approach as an example 1, the RF output was adjusted and the single crystal ingot was separated from melt. Then, the raised single crystal was cooled on the same conditions as an example 1. When the temperature of a single crystal side face was supervised from the inspection hole 30 of the upper part of the single-crystal-growth heat insulating mould 12 at the time of cooling, about 12-degree C periodic fluctuation as shown in drawing 3 was observed. When the single-crystal-growth heat insulating mould 12 was disassembled after cooling termination and the single crystal was taken out, it turned out that the single crystal which has many cracks is raised.

[0017] (Example 3) The experiment which controls a crystal growth interface configuration was tried using the raw material prepared by the same approach as an example 1. It raised on the same crystal training conditions as an example 1, and the crystal rotational frequency was made to increase from the time of becoming the diameter of 50mm gradually. When set to crystal rotational frequency 25rpm, the augend of the crystal weight signal outputted from a load cell fell, and it changed from the bottom convex which the crystal growth interface projected caudad to raw material melt to the flat condition rapidly. When the temperature of a single crystal side face was supervised from the upper part of the single-crystal-growth heat insulating mould 12 at this time, as shown in drawing 4, the rise of the measurement temperature corresponding to change of the temperature distribution by convection-current change of raw material melt was checked. Then, the feedback control which adjusts a crystal rotation rate so that the range of fluctuation of this fluctuation may become less than 2 degrees C was repeated. And after pulling up until it became die length of about 150mm, the RF output was adjusted and the single crystal ingot was separated from melt. After detaching, the single crystal raised on the same conditions as an example 1 was cooled. When the single-crystal-growth heat insulating mould 12 was disassembled after cooling termination and the single crystal was taken out, it turned out that the flat quality single crystal of a crystal growth interface is raised.

[0018] In addition, feedback control may be carried out, adjusting the location of a coil, and/or the output of a coil on the same conditions as an example 3, while adjusting the rotational frequency of a single crystal. Moreover, an engine speed is fixed, and feedback control may be carried out, adjusting the location of a coil, and/or the output of a coil.

[0019]

[Effect of the Invention] Conventionally, about macroscopic quality, such as a crack, air bubbles, etc. which are generated during training of a single crystal, after single-crystal-growth termination, it was able to judge, only after cooling to a room temperature. Moreover, crystal growth interface control important in order to raise the single crystal of high quality had the large place depending on the skilled skill. However, according to this invention, macroscopic quality can be evaluated simple and certainly during single crystal growth, and it becomes possible to attain high single crystal manufacture of effectiveness and quality.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

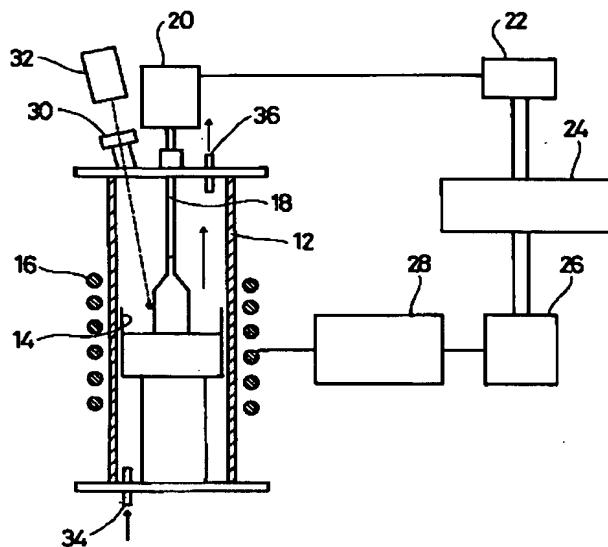
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

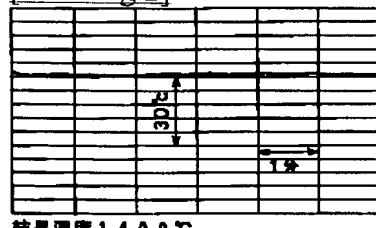
**DRAWINGS**

---

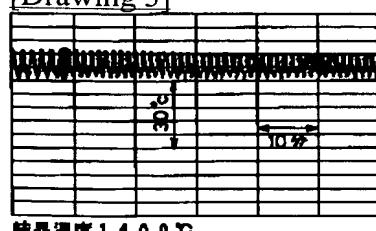
[Drawing 1]  
10



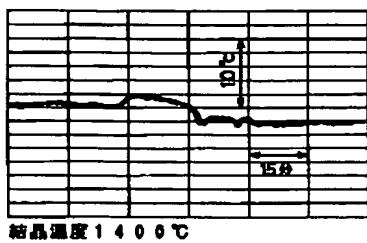
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



---

[Translation done.]